



Percolation d'agrégats multi-échelles de sphères et de fibres – Application aux nanocomposites

Dominique Jeulin, Maxime Moreaud

► To cite this version:

Dominique Jeulin, Maxime Moreaud. Percolation d'agrégats multi-échelles de sphères et de fibres – Application aux nanocomposites. Matériaux 2006, Nov 2006, Dijon, France. pp.341-348. hal-01163539

HAL Id: hal-01163539

<https://hal-mines-paristech.archives-ouvertes.fr/hal-01163539>

Submitted on 14 Jun 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Percolation d'agrégats multi-échelles de sphères et de fibres – Application aux nanocomposites

Dominique Jeulin, Maxime Moreaud

Ecole des Mines de Paris, Centre de Morphologie Mathématique, 35 rue Saint Honoré 77300 FONTAINEBLEAU, dominique.jeulin@ensmp.fr, maxime.moreaud@ensmp.fr

RESUME:

Les nanocomposites comportant des sphères de noir de carbone ou des nanotubes de carbone de découverte récente [1] permettent d'élaborer des composites présentant des propriétés mécaniques, électriques et chimiques remarquables, essentiellement grâce à leur seuil de percolation très faible. L'agencement spatial des charges présente généralement plusieurs échelles: agrégats de nanoparticules, et zones de répulsion entre agrégats. Nous présentons une méthode de construction rapide et efficace, permettant de simuler la microstructure de matériaux composites de ce type, et d'estimer leur seuil de percolation. Cette méthode permet de simuler une distribution aléatoire 3D multi-échelle de sphères, ou de sphéro-cylindres de facteur de forme variable et d'orientation non uniforme, correspondant à des situations rencontrées dans les composites. A fraction volumique de charges donnée, il est possible d'abaisser significativement leur seuil de percolation, et d'optimiser les propriétés de nanocomposites.

MOTS-CLES : percolation, multi-échelles, nanocomposites, nanofibres, simulation.

La percolation joue un rôle crucial concernant les propriétés macroscopiques effectives des matériaux composites hétérogènes. Ce rôle est d'autant plus fort lorsque les constituants présentent un fort contraste de propriétés. Ces matériaux peuvent avoir une structure complexe de par leur processus de fabrication faisant intervenir un mélange non homogène des constituants. Leur morphologie présente alors plusieurs échelles de répartition des charges, comme par exemple des regroupements en agrégats, ou des zones complètement vides de charges. Nous présentons une méthode rapide et efficace permettant de modéliser ces structures complexes et d'estimer leur seuil de percolation. Nous l'appliquerons à des modèles aléatoires multi-échelles de sphères et de sphéro-cylindres, ainsi qu'à des matériaux de structure complexe dont les charges sont modélisables par des sphères. Nous donnerons des estimations des seuils de percolation pour des distributions homogènes et non homogènes, que nous comparerons à d'autres méthodes analytiques et numériques.

1. Simulation numérique d'agrégats aléatoires multi-échelles

La méthode que nous présentons est applicable pour tout type de simulations d'agrégats d'objets de diamètre fini, implantés aléatoirement suivant un processus de Poisson multi-échelles. Par objet de diamètre fini, nous entendons objet pouvant être contenu complètement dans un cube englobant de côté T (cf. Fig.1).

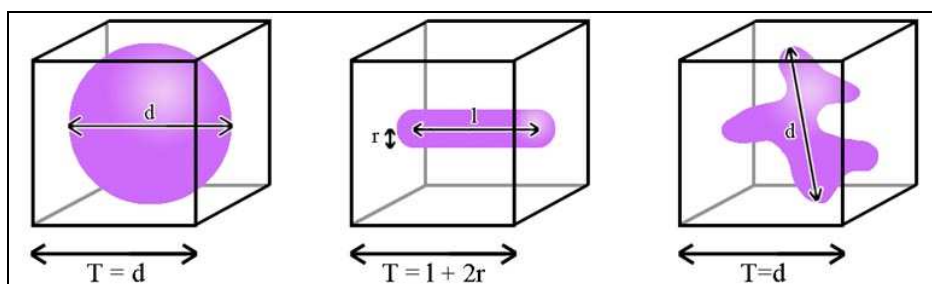


Fig. 1: A gauche, sphère (T = diamètre de la sphère) ; au centre, sphéro-cylindre (T = longueur + 2 x rayon) ; à droite, forme quelconque (T =diamètre de la forme).

1.1. Distribution homogène: simulation d'un modèle à une échelle

Considérons une implantation des centres d'objets quelconques de diamètre maximal T suivant un processus de Poisson de densité θ . Tout volume V contient alors un nombre aléatoire d'objets N suivant une loi de Poisson de moyenne θV . Nous pouvons utiliser deux propriétés du processus de Poisson [2] [3]:

- Les nombres de points N_1 et N_2 contenus dans les volumes disjoints V_1 et V_2 sont des variables indépendantes.
- Conditionnellement au nombre de points tombant dans V , ceux-ci sont distribués de manière uniforme dans V .

Les agrégats d'objets sont constitués par des objets s'interpénétrant. Pour la simulation, nous devons retenir pour chaque objet les informations suivantes : coordonnées du centre, paramètre(s) de forme (par exemples, le rayon pour une sphère, la longueur et le rayon pour un sphéro-cylindre), et un label correspondant à un numéro d'agrégat. Dans le but d'obtenir une méthode de construction rapide, il est intéressant de limiter le nombre de tests d'intersection entre les objets. Pour ce faire, nous divisons le volume complet à simuler en cubes de côté T égal au diamètre maximal des objets. Nous explorons ces cubes dans un ordre déterminé (cf. Fig. 2). Dans chacun de ces cubes nous tirons au sort un nombre d'objets à implanter. Ce nombre aléatoire suit une loi de Poisson d'intensité θ . Ensuite, pour chaque nouvel objet à implanter:

- Nous tirons les coordonnées du centre de manière uniforme et indépendante dans le cube courant.
- Nous déterminons les 13 cubes adjacents au cube courant (cf. Fig. 2)
- Pour chacun des objets contenus dans ces cubes, nous réalisons un test d'intersection.

La démarche à suivre en fonction du résultat de ces tests sera vue dans la partie 1.3.1.4 (fusion des agrégats) où nous expliquerons comment gérer de manière rapide la création et fusion des agrégats. Nous verrons dans les sections ultérieures les tests à réaliser pour l'intersection entre deux objets.

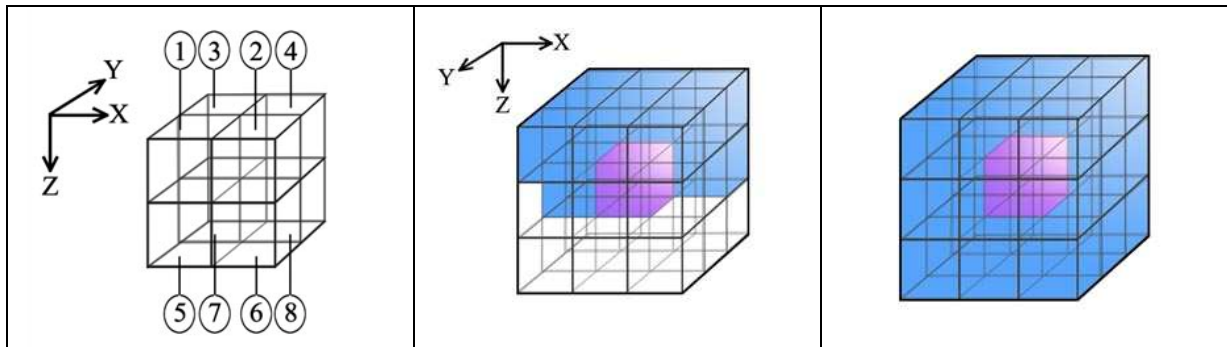


Fig. 2 : A gauche, division d'un volume en huit parties ordonnées suivant x, y puis z. Au centre, les 13 volumes adjacents (clair) au volume courant (foncé). A droite, les 26 volumes adjacents (clair) au volume V_2 (foncé).

1.2. Distribution non homogène: simulation d'un modèle à deux échelles

Nous considérons maintenant un modèle à deux échelles suivant un processus de points de Cox [4], où des objets de diamètre maximal T_1 sont implantés aléatoirement dans des objets de plus grand diamètre maximal T_2 . Nous ne conserverons que les objets de la petite échelle dont le centre tombe à l'intérieur des objets de plus grande dimension (cf. Fig. 3).

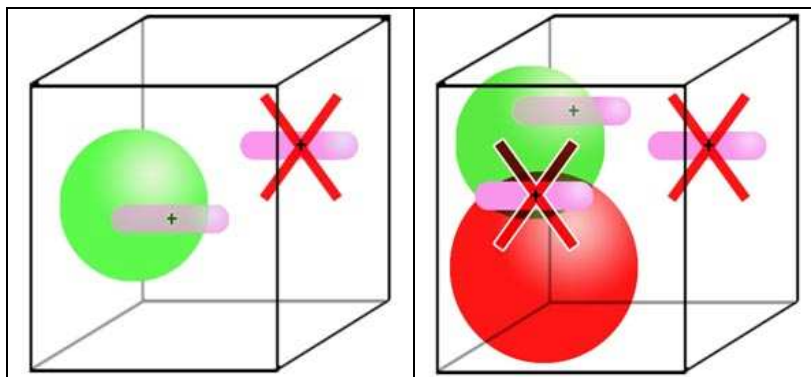


Fig. 3 : A gauche, exemple de simulations à deux échelles. Les sphéro-cylindres, correspondant aux objets de la petite échelle, sont conservés si leurs centres sont à l'intérieur des sphères correspondant aux objets de plus grande dimension. A droite, exemple de simulation à trois échelles. Les sphéro-cylindres, correspondant aux objets de la petite échelle, sont conservés si leurs centres sont à l'intérieur des sphères vertes correspondant aux objets de l'échelle d'inclusion, et à l'extérieur des sphères rouges correspondant aux objets de l'échelle d'exclusion.

La simulation est réalisée en deux étapes:

- Dans un premier temps, nous appliquons la simulation d'un modèle à une échelle pour les objets de grande taille sans réaliser de tests d'intersection. Pour réaliser cette simulation, le volume complet à du être divisé en cubes V_{2i} de coté T_2 .
- Dans un deuxième temps, nous appliquons la simulation d'un modèle à une échelle pour les objets de petite taille en ajoutant une nouvelle condition. Pour chaque nouvel objet à implanter, nous déterminons le cube V_2 qui contient le centre de cet objet ainsi que ses 26 cubes adjacents (cf. Fig. 2). Nous réalisons un test d'inclusion du centre du nouvel objet dans chacun des objets de grandes tailles contenues dans ces volumes.

1.3. Distribution non homogène complexe: simulation d'un modèle à trois échelles

Considérons maintenant une troisième échelle plus macroscopique correspondant à des zones vident de tous objets (cf. Fig. 3). Ces zones d'exclusion peuvent être modélisées par un schéma booléen d'objets de tailles maximales $T_3 > T_2 > T_1$. Nous ne conservons que les objets de la petite échelle dont le centre tombe à l'extérieur de ces objets de taille maximale T_3 . La simulation est réalisée en trois étapes :

- Simulation d'un modèle à une échelle pour les objets d'exclusion de taille maximale T_3 sans réaliser de test d'intersection. Pour réaliser cette simulation, le volume complet à du être divisé en cube V_{3i} de coté T_3 .
- Simulation d'un modèle à une échelle pour les objets d'inclusion de taille maximale T_2 sans réaliser de test d'intersection. Pour réaliser cette simulation, le volume complet à du être divisé en cube V_{2i} de coté T_2 .
- Simulation d'un modèle à deux échelles pour les objets de petite taille maximale T_1 en ajoutant une troisième condition. Pour chaque nouvel objet à implanter, nous déterminons le cube V_3 qui contient le centre de cet objet ainsi que ces 26 cubes adjacents. Nous réalisons un test d'exclusion du nouveau centre dans chacun des objets de taille maximale T_3 contenus dans ces volumes.

1.4. Fusion des agrégats

La manière dont sont fusionnés les agrégats est l'un des points important concernant l'implémentation informatique. Cette fusion doit se faire le plus rapidement possible. Pour cela, nous proposons de mettre à jour les labels des sphères en fin de simulation en adaptant un algorithme d'étiquetage [5]. Ceci évite de multiple parcours des objets au cours de la simulation qui peuvent être très coûteux en temps de calcul lorsque plusieurs millions d'objets sont implantés [3].

1.5. Méthode d'estimation du seuil de percolation

Une simulation percole lorsqu'il existe un agrégat d'objets reliant deux faces opposées de la simulation. Pour savoir si une simulation percole suivant l'axe z pour les objets de la plus petite échelle, il faut tout d'abord connaître le nombre N d'objets appartenant aux cubes du premier niveau suivant l'axe z . Il suffit ensuite de le comparer avec les numéros de labels des objets appartenant aux cubes du dernier niveau suivant l'axe z venant d'être entièrement simulé: si l'on met à jour les labels en les fusionnant et si aucun de ces numéros de labels est inférieur à N , alors la simulation ne peut pas percoler. Si nous nous intéressons seulement aux estimations des seuils de percolation, ce test, réalisé à chaque changement de niveau suivant l'axe z , permet de stopper rapidement une simulation qui ne percolera pas.

Avec notre méthode, il est possible de lancer de multiples réalisations de simulations 3D et de tester la présence d'au moins un agrégat reliant deux bords opposés du champ. Le seuil de percolation est obtenu lorsque 50% des réalisations percolent pour une fraction volumique de d'objets donnée. Le seuil de percolation est alors égal à cette fraction volumique.

Lorsque nous réalisons des simulations multi-échelles, il est intéressant de connaître le seuil de percolation des objets de la plus petite échelle en laissant constante les fractions volumiques des objets des autres échelles (inclusion et exclusion). Nous utilisons une recherche dichotomique pour estimer le seuil de percolation.

2. Simulation d'agrégats aléatoires de sphères multi-échelles et seuils de percolation

Le seuil de percolation d'un matériau est un paramètre déterminant pour de nombreuses propriétés physiques. Pour permettre l'estimation de ce seuil pour des matériaux à morphologie complexe composés d'une matrice chargé en grains de forme sphérique, nous proposons d'utiliser notre méthode de construction d'agrégats aléatoires multi-échelles avec comme objet des sphères. Nous pouvons ainsi réaliser des simulations tridimensionnelles de grande taille et extraire facilement les amas de sphères connectés aux bords du champ. Ceci permet d'estimer avec précision le seuil de percolation.

2.1 Simulation à base de sphères

Des matériaux à grains sphériques et à morphologie complexe peuvent être modélisés en utilisant notre méthode de simulation d'agrégat à trois échelles [6] [7]. Pour cela, il faut utiliser la méthode présentée partie 1 avec comme objet des sphères. Ces simulations comportent trois échelles de modélisation (cf. Fig. 4):

- Une échelle d'agrégat correspondant aux grains initiaux du matériau.
- une échelle d'inclusion modélisée par des sphères d'inclusion et correspondant à des zones où les grains initiaux peuvent être implantés aléatoirement.
- une échelle d'exclusion modélisée par des sphères d'exclusion et correspondant à des zones du matériau complètement vides de grains.

Le matériau à simuler est obtenu par l'intersection de ces trois échelles de modélisation.

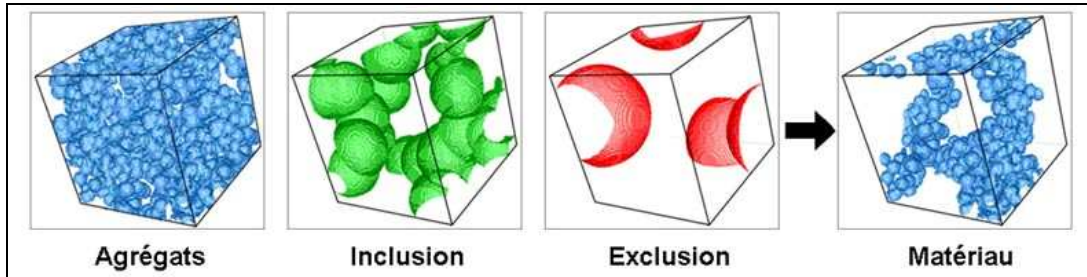


Fig. 4 : les trois échelles de simulation.

Pour utiliser notre méthode il faut préciser les tests d'intersection, d'inclusion et d'exclusion entre les sphères. Soient deux sphères S_1 et S_2 , de rayons R_1 et R_2 , de centres $M_1(x_1, y_1, z_1)$ et $M_2(x_2, y_2, z_2)$:

- Test d'intersection : les deux sphères sont en contact si l'inégalité suivante est vérifiée :

$$(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 < (R_1 + R_2)^2$$

- Test d'inclusion : le centre de S_1 est à l'intérieur de S_2 si l'inégalité suivante est vérifiée :

$$(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 < R_2^2$$

- Test d'exclusion : le centre de S_1 est à l'extérieur de S_2 si l'inégalité suivante est vérifiée :

$$(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 > R_2^2$$

2.2 Estimation du seuil de percolation par passage à zéro de la courbe du nombre de connexité en fonction de la fraction volumique

Pour un schéma Booléen A de grains primaires isotropes A' , le nombre de connexité dans R^3 peut

s'exprimer par la relation suivante [8] : $N_v(A) - G_v(A) = q \left(\theta - \theta^2 \frac{\bar{M}(A') \bar{S}(A')}{4\pi} + \frac{\pi}{6} \theta^3 \left(\frac{\bar{S}(A')}{4} \right)^3 \right)$

où M est l'intégrale de la courbure moyenne, S l'aire dans R^3 , q la fraction volumique de A^c et θ la densité de grains primaires implantés. Pour un schéma Booléen de sphères de rayon r nous avons: $\bar{M}(A') = 4\pi$,

$\bar{S}(A') = 4\pi r^2$, $\theta = -\frac{\ln q}{V(A')}$ et $\bar{V}(A') = \frac{4}{3}\pi r^3$. La courbe du nombre de connexité en fonction de la fraction

volumique $V_v = p$ passe en deux fois par la valeur zéro pour un schéma booléen [9]. Le premier passage par zéro correspond par conjecture au seuil de percolation de la structure [10]. Ceci nous permet donc de donner une estimation du seuil de percolation du schéma Booléen de sphères égal à 0.31 que nous comparons dans la partie suivante à nos estimations obtenues par simulations numériques.

2.3 Validation par l'estimation du seuil de percolation du schéma booléen de sphères et influence de la taille du volume simulé

Le seuil de percolation est un paramètre théoriquement défini pour un volume de taille infini. Notre méthode de construction d'agrégats aléatoires de sphères multi-échelles étant une méthode numérique, nous ne pouvons réaliser qu'une estimation de ce seuil pour des volumes de tailles finis. Il semble donc intéressant d'étudier l'influence de la taille du volume simulé (ou indirectement le nombre de sphères simulé) sur le seuil de percolation. Nous proposons de quantifier cette influence en estimant le seuil de percolation du schéma booléen (simulation avec une seule échelle de sphères) (cf. Fig. 5), que nous pouvons comparer avec d'autres résultats donnés dans la littérature. Nous réalisons plusieurs estimations en utilisant différentes

tailles de volumes. Nous utilisons le protocole d'estimation du seuil de percolation décrit dans la partie 1.5 avec 20 réalisations pour chaque fraction volumique étudiée. Les résultats sont présentés dans le tableau 1. Une estimation du seuil de percolation peut être obtenue par des méthodes analytiques comme nous l'avons présentée dans la partie précédente. Nous obtenons, par passage par zéro de la courbe du nombre de connexité en fonction de V_v , une estimation égale à 0.31. Dans la littérature, une estimation plus récente nous est donnée à environ 0.2895 ± 0.005 [11]. L'estimation obtenue avec les simulations de volume 2000^3 est très proche de 0.2895 ce qui valide notre méthode. Nous pouvons observer que le seuil de percolation est surestimé pour des simulations de petites tailles et que l'intervalle de confiance est plus faible pour les simulations de grandes tailles.

| Coté du volume de simulation | Nombre moyen de sphères simulées | Temps de calcul moyen pour une réalisation | Seuil de percolation |
|------------------------------|----------------------------------|--|----------------------|
| 250 | 10220 | <1s | 0.2977 ± 0.01 |
| 500 | 81763 | <1s | 0.2933 ± 0.002 |
| 750 | 275951 | 1s | 0.2924 ± 0.0015 |
| 1000 | 654107 | 7s | 0.2904 ± 0.0008 |
| 2000 | 5232854 | 48s | 0.2897 ± 0.0004 |

Tab. 1 : seuil de percolation du schéma booléen (simulation une échelle). L'estimation du seuil de percolation se fait par dichotomie. Les temps de calcul sont donnés pour un PC équipé d'un PIV2.6Ghz et 768Mo de Ram. L'intervalle de confiance pour l'estimation du seuil de percolation est donné par $\pm 2\sigma/\sqrt{n}$.

2.4 Estimation du seuil de percolation du complémentaire du schéma booléen de sphères

Nous pouvons nous intéresser au seuil de percolation du complémentaire du schéma Booléen de sphères (cf. Fig. 5). Notre méthode de simulation d'agrégats aléatoires de sphère multi-échelles peut permettre d'estimer ce seuil. Il convient alors d'utiliser des simulations à deux échelles (sphères d'agrégat et d'exclusion) et d'utiliser le protocole d'estimation du seuil de percolation décrit dans la partie 1.5 en le modifiant : nous déterminons par dichotomie la fraction volumique limite des sphères d'exclusion permettant une percolation des sphères d'agrégat pour 50% des réalisations. Cette fraction volumique de sphère d'exclusion nous donne une estimation du seuil de percolation du complémentaire du schéma booléen. Nous avons utilisé des simulations de taille $2000 \times 2000 \times 2000$, avec des sphères d'agrégats de rayon 5, et des sphères d'exclusion de rayon 150. Nous avons lancé 100 réalisations pour chaque fraction volumique de sphères d'exclusion étudiée. Nous obtenons par cette méthode une estimation du seuil de percolation du complémentaire du schéma booléen égale à 0.0540 ± 0.005 .

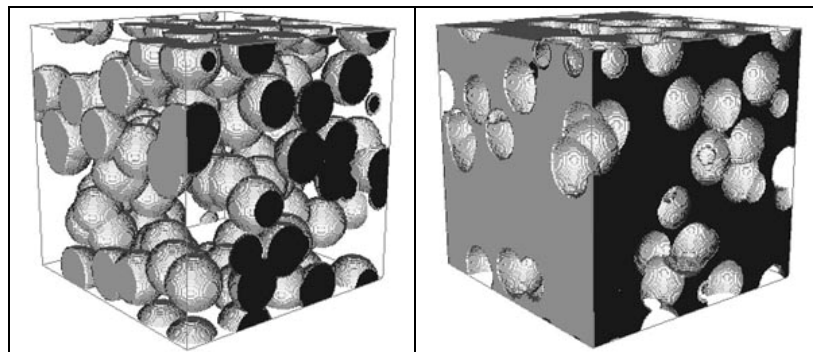


Fig. 5 : schéma booléen de sphères (à gauche) et son complémentaire (à droite).

2.5 Estimation du seuil de percolation du schéma Booléen de sphères dont les rayons suivent une loi exponentielle

Considérons le schéma Booléen de sphères dont les rayons suivent une loi exponentielle de paramètre D (cf. Fig. 6). Nous pouvons estimer par dichotomie les seuils de percolation de ce modèle aléatoire (cf. protocole de la partie 1.5). Nous fixons $D=5$. Pour utiliser notre méthode de simulation basée sur une découpe du volume, nous avons fixé un rayon maximum $r_{\max}=15D$. Cette valeur entraîne peu de biais sur les réalisations car la proportion de rayons supérieure à r_{\max} est alors égale à $1-F(15D) = e^{-15}$ (F fonction de répartition de la loi exponentielle). Nous simulons 20 réalisations pour chaque fraction volumique étudiée. La taille des réalisations est de 2000^3 . Nous obtenons un seuil de percolation de 0.3082 ± 0.0001 légèrement supérieur au seuil de percolation du schéma Booléen de sphère de rayon constant.

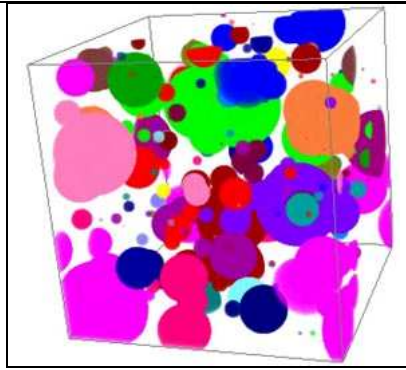


Fig. 6 : Schéma booléen de sphères dont les rayons suivent une loi exponentielle de paramètre D . Volume: $300 \times 300 \times 300$. Sphères: $D=10$, $V_v=0.25$.

2.6 Estimations des seuils de percolation pour des distributions non homogènes d'agrégats de sphères : simulation à deux échelles

Avec notre modèle de construction, nous pouvons estimer le seuil de percolation d'agrégats aléatoires de sphères à deux échelles (sphères de petites tailles implantées aléatoirement dans des sphères de plus grandes tailles) (cf. Fig. 8). Nous utilisons le protocole d'étude détaillé dans la partie trois. Pour chaque fraction volumique fixée de sphères de grandes tailles, nous déterminons par dichotomie le seuil de percolation. Nous réalisons l'étude pour différents facteurs d'échelles (rapport entre le rayon des petites sphères et le rayon des grandes sphères). Les simulations sont réalisées avec des petites de sphères de rayon 5. Nous utilisons des simulations de taille $1000 \times 1000 \times 1000$ pour les facteurs d'échelle allant de 1 à 10. Des simulations de dimension $2000 \times 2000 \times 2000$ sont utilisées pour les facteurs d'échelles de 20 et 30. Les résultats sont présentés dans la figure 7.

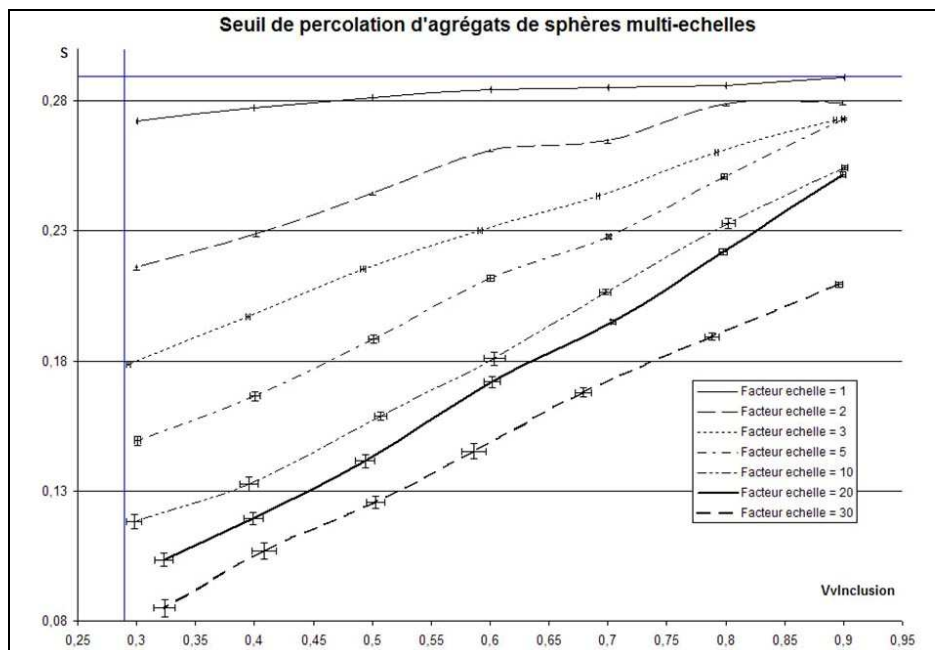


Fig. 7: seuils de percolation d'agrégats aléatoires de sphères à deux échelles pour différents facteurs d'échelles. Les incertitudes sont données par $2\sigma/\sqrt{n}$.

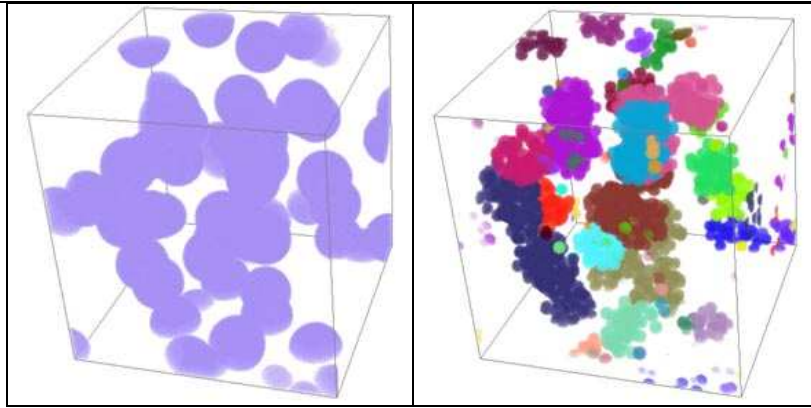


Fig. 8 : Simulation deux échelles. A gauche, sphères désignant les zones d'inclusion. A droite, sphères correspondant aux grains sphériques d'un matériau.

En observant les courbes obtenues, nous pouvons faire plusieurs remarques :

- De manière évidente, pour que la structure percole, il faut que la fraction volumique des grandes sphères soit supérieure à s^* .
- Le seuil de percolation semble varier linéairement en fonction de la fraction volumique des grandes sphères.
- Plus la fraction volumique des grandes sphères est faible, plus le seuil de percolation est faible.
- Plus le facteur d'échelle est important, plus le seuil de percolation est faible.
- Pour un facteur d'échelle tendant vers l'infini et pour une fraction volumique des grandes sphères tendant vers s , le seuil de percolation semble tendre vers s^2 .

(*) s : seuil de percolation du schéma booléen, égal à 0.2895. $s^2 = 0.2895^2 = 0.0838$.

2.7 Applications aux matériaux nanocomposites

En application de notre modèle de simulation d'agrégat de sphères multi-échelles à un cas réel d'estimation du seuil de percolation, nous avons utilisé des données réelles issues de précédentes études sur un matériau nanocomposite [6] [7]. Ce matériau à base de noir de carbone et matrice résine peut être modélisé par la combinaison de trois schémas booléens (cf. Tab. 2 et Fig. 9). Ce matériau a une fraction volumique de noir de carbone égale à 0.03.

| Echelle | Diamètre réel | Distribution des diamètres | Diamètre de Simulation (en pixels) | Fraction volumique |
|-----------|---------------|----------------------------|------------------------------------|--------------------|
| Agrégat | 32nm | Constante | 16 | 0.141 |
| Inclusion | 130nm | Constante | 64 | 0.461 |
| Exclusion | 100nm | Exponentielle | 50 | 0.532 |

Tab. 2: Paramètres de simulation du matériau nanocomposite.

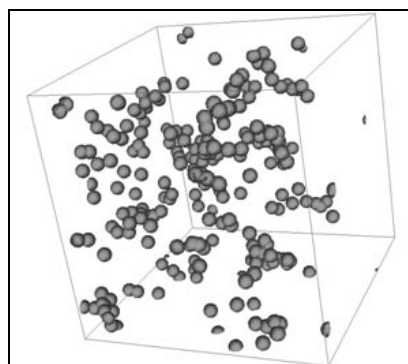


Fig. 9: Simulation du matériau nanocomposite. Nous pouvons observer qu'il n'y pas d'agrégat de sphères noir de carbone percolant en utilisant les fractions volumiques initiales (cf. Tab. 2).

Nous pouvons estimer le seuil de percolation de ce matériau. Pour ce faire, nous fixons les fractions volumiques des zones d'inclusion et d'exclusion et estimons par dichotomie le seuil de percolation des petites sphères représentant les grains sphériques du matériau. L'échelle d'exclusion est modélisée par des sphères avec des rayons aléatoires suivant une distribution exponentielle. Pour utiliser notre modèle de simulation, il est impératif que les rayons des sphères soient de longueur finie. Deux types de simulations ont donc été réalisés:

- Premièrement, avec des sphères d'exclusion de rayon constant égal au rayon moyen de la distribution exponentielle.
- Deuxièmement, avec des sphères d'exclusion de rayons aléatoires suivant une loi exponentielle tronquée à deux fois le rayon moyen.

Des volumes de dimension 2000x2000x2000 ont été utilisés pour les simulations, avec des conditions de périodicité suivant les axes x et y. Les tests de percolation sont réalisés suivant l'axe z avec 50 réalisations pour chaque fraction volumique. Les temps de calcul sont d'environ 28s. par réalisation, ce qui correspond à la simulation d'environ 1.300.000 petites sphères représentant les grains sphériques du matériau (réalisé sur un PC PIV 3.2Ghz 2Go RAM). Nous avons estimé un seuil de percolation de 0.120 pour le premier type de simulation, et de 0.098 pour le deuxième type de simulation (cf. Tab. 3).

| Distribution des diamètres des sphères d'exclusion | Seuil de percolation |
|--|----------------------|
| Constante | 0.120 |
| Exponentielle | 0.098 |

Tab. 3: Estimation du seuil de percolation du matériau pour les deux types de simulations.

3. Simulation d'agrégats aléatoires de sphéro-cylindres multi-échelles et seuils de percolation

Depuis leur découverte en 1991 [1], les matériaux composites à base de nanotubes de carbone ont fait l'objet de nombreuses études. Ils possèdent des propriétés mécaniques, électriques et chimiques remarquables [12]. Ces matériaux percolent pour de très faibles fractions volumiques de nanotubes de carbones. Ceci en fait des matériaux très intéressants pour des applications nécessitant des matériaux peu coûteux, légers et possédants des propriétés électriques caractéristiques. Des modèles analytiques de prédiction du seuil de percolation pour ce genre de matériau existent mais ne sont valides que pour des facteurs de forme (longueur / rayon) des nanotubes très important et des distributions spatiales homogènes [13] [14]. Nous proposons une méthode de simulation numérique permettant de simuler et de prédire le seuil de percolation de matériaux possédant des distributions de nanotubes non homogènes (structure multi-échelles), avec des rapports de formes quelconques. Cette méthode minimise les calculs d'intersection entres nanotubes et utilise peu d'espace mémoire. Nous comparerons nos résultats à ceux obtenus par une autre méthode numérique [15], et aux prédictions de modèles analytiques. Nous étudierons l'influence du volume de simulation et du facteur de forme des nanotubes sur le seuil de percolation. Nous estimerons des seuils de percolations d'agrégats de sphéro-cylindres ayant des orientations privilégiées ou des distributions non homogènes.

3.1 Simulations d'agrégats de sphéro-cylindres

A l'aide de la méthode de simulation d'agrégats aléatoires multi-échelles présentée dans la partie 1, il est possible de réaliser des simulations en utilisant comme objets des sphéro-cylindres. Ceux-ci peuvent être définis à l'aide d'un centre, d'une longueur, d'un rayon et d'une orientation (cf. Fig. 10). Pour le placement aléatoire de ces sphéro-cylindres, le centre est distribué uniformément. La longueur, le rayon et l'orientation peuvent être constants ou tirés au sort suivant des lois quelconques. Les seules limitations sont de borner la longueur et le rayon par des valeurs maximales l_{\max} et r_{\max} . Celles-ci serviront alors à déterminer la longueur des cotés $T = l_{\max} + 2 r_{\max}$ des cubes permettant de partitionner la simulation.

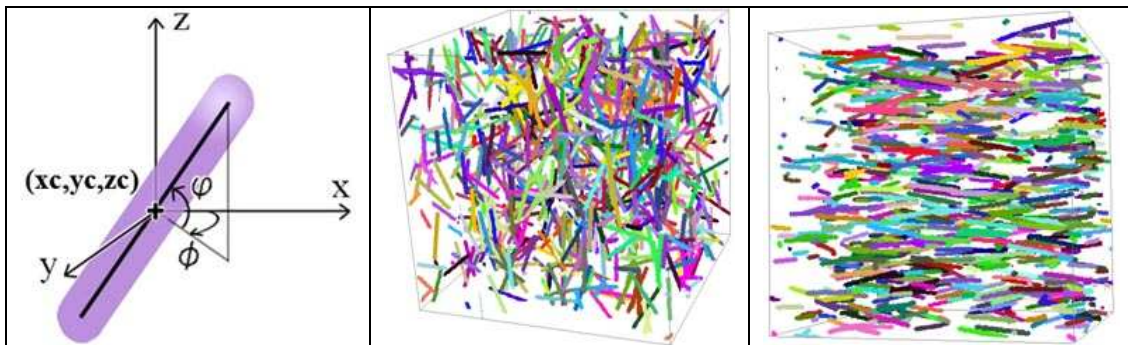


Fig. 10: A gauche, paramètres utilisés pour définir un sphéro-cylindre. Au centre, schéma Booléen de sphères d'orientation uniforme ($V=300^3$, $l=50$, $r=2$, $Vv=0.02$). A droite, schéma Booléen de sphéro-cylindres orientés ($V=300^3$, $l=50$, $r=2$, $Vv=0.02$, $\alpha=\pm 15^\circ$).

Un sphéro-cylindre peut être vu comme un segment tridimensionnel de longueur l dilaté par une sphère de rayon r . L'intersection entre deux sphéro-cylindres peut être déterminée en calculant la distance les séparant, ce qui se résume au calcul de la distance entre deux segments 3D. Deux sphéro-cylindres définis par (S_1, r_1) et (S_2, r_2) seront en contact si l'inégalité suivante est vérifiée: $d(S_1, S_2) < (r_1 + r_2)$. Cette distance est calculée grâce à une méthode rapide donnée dans [16] utilisant une représentation paramétrique des segments 3D.

3.2 Estimation des seuils de percolation par la méthode analytique du volume exclu

Par cette méthode analytique du volume exclu [13] [14], le seuil de percolation ρ_c du schéma booléen de sphéro-cylindres d'orientation uniforme est donné par le rapport entre le volume V du sphéro-cylindre et le volume exclu V_{ex} (volume autour d'un sphéro-cylindre non accessible par le centre d'un autre sphéro-cylindre

similaire sans entraîner un contact) :
$$\rho_c = \frac{V}{V_{ex}} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 + \pi r^2 l}{\frac{32}{3}\pi r^3 + 8\pi r^2 l + \pi l^2 r}$$

Cette formule reste strictement valable pour un facteur de forme des sphéro-cylindres tendant vers l'infini.

3.3 Estimation des seuils de percolation par passage par zéro de la courbe du nombre de connexité en fonction de la fraction volumique

Comme nous l'avons vu partie 2.2, pour un schéma Booléen isotrope de sphéro-cylindres de longueur l et rayon r (cf. Fig. 10), le nombre de connexité dans R^3 peut s'exprimer par la relation donnée par [8] :

$$\overline{M}(A') = 2\pi l + 4\pi r \quad \overline{S}(A') = 4\pi r^2 + 2\pi r l \quad \theta = -\frac{\ln q}{\overline{V}(A')} \quad \overline{V}(A') = \frac{4}{3}\pi r^3 + \pi r^2 l$$

La courbe du nombre de connexité en fonction de la fraction volumique $V_v = p$ passe en deux fois par la valeur zéro pour un schéma booléen. Le premier passage par zéro correspond par conjecture au seuil de percolation de la structure. Ceci nous permet donc de donner une estimation du seuil de percolation que nous comparons dans la partie suivante à nos estimations obtenues par simulations numériques.

3.4 Estimation du seuil de percolation : influence du facteur de forme des sphéro-cylindres et de la taille du volume simulé. Validation par comparaison avec les méthodes analytiques

Comme pour les simulations d'agrégats de sphères, il semble donc intéressant d'étudier l'influence de la taille du volume simulé (ou indirectement le nombre de sphéro-cylindres simulé) sur le seuil de percolation. Pour quantifier l'influence du facteur de forme des sphéro-cylindres, ainsi que l'influence de la taille du volume simulé sur le seuil de percolation, nous proposons d'utiliser notre modèle de simulation à une seule échelle (cf. Fig. 10) et d'estimer les seuils de percolation du schéma booléen de sphéro-cylindres. L'orientation des sphéro-cylindres est uniforme, et les simulations sont périodiques suivant les axes x et y . Pour estimer les seuils de percolation, nous utilisons le protocole décrit dans la partie 1.5 avec 50 réalisations pour chaque fraction volumique. Nous avons utilisé différents facteurs de formes plus ou moins réalistes [17]. Nous avons estimé les seuils de percolation pour trois tailles de volumes : les cotés des volumes simulés sont des multiples de trois, sept ou quinze, de la longueur des sphéro-cylindres. Nous avons comparé ces résultats aux estimations obtenues analytiquement par la méthode du volume exclu et du passage par zéro de la courbe du nombre de connexité en fonction de la fraction volumique. Les résultats sont présentés dans le tableau 4 ci-après :

| | | | | | | |
|--------------------|------------------|------------------|-------------------|------------------|------------------|-------------------|
| Facteur de forme F | 3000 | | | 500 | | |
| ρ_c Vex | 0.00033 | | | 0.00197 | | |
| ρ_c NbConnex | 0.00033 | | | 0.00195 | | |
| Volume simulé | $(3 \times F)^3$ | $(7 \times F)^3$ | $(15 \times F)^3$ | $(3 \times F)^3$ | $(7 \times F)^3$ | $(15 \times F)^3$ |
| ρ_c | 0.00027 | 0.00035 | 0.00037 | 0.00192 | 0.00222 | 0.00232 |
| Facteur de forme F | 100 | | | 10 | | |
| ρ_c Vex | 0.00937 | | | 0.05944 | | |
| ρ_c NbConnex | 0.0097 | | | 0.0765 | | |
| Volume simulé | $(3 \times F)^3$ | $(7 \times F)^3$ | $(15 \times F)^3$ | $(3 \times F)^3$ | $(7 \times F)^3$ | $(15 \times F)^3$ |
| ρ_c | 0.00866 | 0.01146 | 0.01145 | 0.07724 | 0.09666 | 0.09780 |

Tab. 4 : estimations des seuils de percolation ρ_c de schémas booléens de sphéro-cylindres pour différents facteurs de forme $F = l/r$, et pour différents volumes V de simulation. Une comparaison avec les méthodes d'estimation analytique par volume exclu (V_{ex}) et par passage par zéro de la courbe du nombre de connexité en fonction de V_v est présentée.

Les résultats concernant les estimations du seuil de percolation pour un facteur de forme de 3000 sont du même ordre de grandeur que ceux donnés par [18] qui estime des seuils de percolation par méthode numérique pour des facteurs d'échelle de cet ordre.

Nous pouvons constater que la taille du volume de simulation influence peu l'estimation des seuils de simulation. Un volume de simulation trop faible semble tout de même engendrer une légère sous-estimation du seuil de percolation. Plus les facteurs de forme des sphéro-cylindres sont élevés et plus les seuils de percolation estimés sont faibles. Les estimations analytiques par méthode du volume exclu sont proches des estimations par méthode numérique pour des facteurs de forme élevés. Ceci est concordant, cette méthode analytique étant seulement strictement valide pour un facteur de forme infini. Concernant les estimations obtenues par passage par zéro de la courbe du nombre de connexité en fonction de V_v , celles-ci sont relativement semblables à celle obtenues par la méthode du volume exclu et ce d'autant plus que le rapport de forme est élevé.

3.5 Estimations des seuils de percolation d'agrégats de sphéro-cylindres orientés

Certains matériaux, comme le papier ou des matériaux composites sous contrainte à base de nanotubes [19], sont composés de fibres orientées suivant une direction privilégiée. Il est possible d'estimer le seuil de percolation de telle structure en utilisant notre méthode de simulation [20]. Pour l'orientation des sphéro-cylindres, le tirage de l'angle Φ doit être uniforme et celui de l'angle ϕ compris entre $+x$ et $-x$, x désignant un angle maximum permettant de simuler une orientation privilégiée (cf. Fig. 10). Les estimations des seuils de percolation sont réalisées en suivant le protocole décrit partie 1.6. Les simulations sont périodiques suivant les axes x et y . Plusieurs facteurs de formes et plusieurs angles limitant pour ϕ , permettant de simuler une orientation privilégiée, ont été étudiés. Les résultats sont présentés dans le tableau 5 ci-après.

| Facteur de forme | 1000 | | | | 100 | | | |
|---------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Angle limite ϕ | 5 | 15 | 40 | 60 | 5 | 15 | 40 | 60 |
| $\rho_c Z$ | 0.00176 | 0.00154 | 0.0013 | 0.00118 | 0.02506 | 0.01975 | 0.0149 | 0.01403 |
| $\rho_c XY$ | 0.00153 | 0.00134 | 0.00116 | 0.00116 | 0.01922 | 0.0165 | 0.01378 | 0.01322 |

| Facteur de forme | 10 | | | |
|---------------------|---------|--------|--------|-------|
| Angle limite ϕ | 5 | 15 | 40 | 60 |
| $\rho_c Z$ | 0.16125 | 0.1556 | 0.1325 | 0.125 |
| $\rho_c XY$ | 0.1294 | 0.1275 | 0.1175 | 0.12 |

Tab. 5 : estimations des seuils de percolation ρ_c suivant l'axe Z et le plan XY en fonction du facteur de forme et de l'angle limitant ϕ des sphéro-cylindres. Les volumes simulés sont de $(10 \times F)^3$.

3.6 Estimations des seuils de percolation pour des distributions non homogènes de sphéro-cylindres : simulation à deux échelles

A l'aide de notre modèle de simulation, nous pouvons estimer les seuils de percolation d'agrégats aléatoires de sphéro-cylindres possédant une distribution non homogène. Pour cela, nous utilisons un modèle de simulation à deux échelles suivant un processus de points de Cox : la première échelle simule les sphéro-cylindres, la deuxième simule des zones où ils sont susceptibles d'être implantés. Pour simuler ces zones, nous utilisons des sphères (cf. Fig. 11). Les sphéro-cylindres, dont les centres tirés au sort n'appartiennent pas à l'union des sphères, sont exclus de la simulation. Nous avons estimé les seuils de percolation pour plusieurs facteurs de forme des sphéro-cylindres, et pour plusieurs diamètres et fractions volumiques de sphères constituant l'échelle d'inclusion. L'orientation des sphéro-cylindres est uniforme, et les simulations sont périodiques suivant les axes x et y . Pour estimer les seuils de percolation, nous utilisons le protocole décrit dans la partie 1.5 avec 20 réalisations pour chaque fraction volumique. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4. Nous pouvons constater que les seuils obtenus sont plus faibles que lorsque la distribution des sphéro-cylindres est homogène. La fraction volumique, mais aussi le diamètre des sphères modélisant l'échelle d'inclusion, jouent un rôle important sur ce seuil : plus le diamètre est important et plus la fraction volumique faible, plus le seuil de percolation des sphéro-cylindres est faible. Les simulations étant obtenues approximativement comme l'intersection entre un schéma booléen de sphéro-cylindres et un schéma booléen de sphères, nous pouvons estimer le seuil de percolation ρ_c analytiquement : $\rho_c = V_{v_s} \frac{V}{V_{ex}}$

avec V_{v_s} fraction volumique du schéma booléen de sphères, V volume des sphéro-cylindres et V_{ex} volume exclu des sphéro-cylindres. Cette formule est utilisable dans le cas de sphéro-cylindres ayant un facteur de forme élevé (1000), et lorsque le diamètre des sphères est grand par rapport au rapport de forme des sphéro-cylindres (cf. Tab.6).

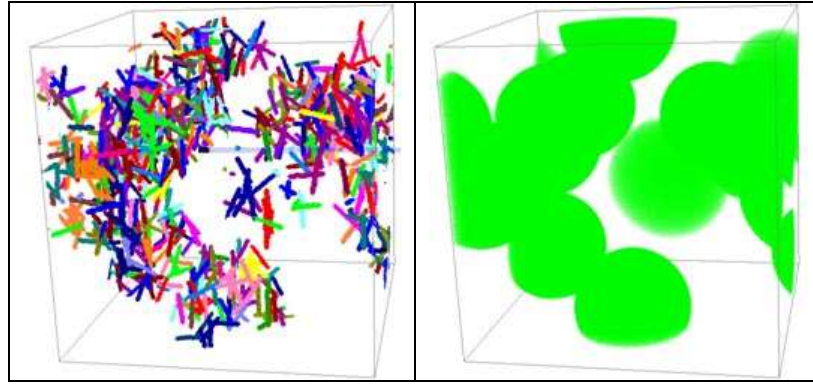


Fig. 11: à gauche, simulation d'agrégats aléatoires de sphéro-cylindres avec une distribution non homogène (simulation 2 échelles). A droite, sphères représentant les zones autorisant l'implantation des sphéro-cylindres. Paramètres de simulation : volume 300x300x300; sphéro-cylindres : $l=30$, $r=2$, $V_v=0.05$; sphères : $r=60$, $V_v=0.3$.

| | | | | | | | | | |
|------------------|---------|---------|---------|--|--|--|--|--|--|
| Facteur de forme | 1000 | | | | | | | | |
| Diamètre sphères | 2 x F | | | | | | | | |
| Vv sphères | 0.51 | 0.44 | 0.34 | | | | | | |
| ρ_c ana | 0.0005 | 0.00043 | 0.00033 | | | | | | |
| ρ_c | 0.00051 | 0.00047 | 0.00049 | | | | | | |

| | | | | | | |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Facteur de forme | 100 | | | | | |
| Diamètre sphères | 2 x F | | | 5 x F | | |
| Vv sphères | 0.49 | 0.4 | 0.33 | 0.5 | 0.39 | 0.32 |
| ρ_c ana | 0.0046 | 0.0037 | 0.0031 | 0.0047 | 0.0036 | 0.003 |
| ρ_c | 0.0091 | 0.0083 | 0.0076 | 0.0069 | 0.0062 | 0.0056 |

| | | | | | | | | | |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Facteur de forme | 10 | | | | | | | | |
| D sphères | 2 x F | | | 5 x F | | | 10 x F | | |
| Vv sphères | 0.5 | 0.41 | 0.34 | 0.49 | 0.43 | 0.35 | 0.49 | 0.43 | 0.35 |
| ρ_c ana | 0.0297 | 0.0244 | 0.0202 | 0.0291 | 0.0256 | 0.0208 | 0.0291 | 0.0255 | 0.0208 |
| ρ_c | 0.076 | 0.073 | 0.084 | 0.064 | 0.058 | 0.054 | 0.061 | 0.054 | 0.048 |

Tab. 6: estimations des seuils de percolation ρ_c d'agrégats aléatoires de sphéro-cylindres possédant une distribution non homogène (simulation 2 échelles). « ρ_c ana » désigne le seuil de percolation calculé à l'aide de la formule analytique. Les tailles des volumes simulés sont de $(10 \times D)^3$ pour les facteurs de forme 10 et 50 ; et de $(5 \times D)^3$ pour les facteurs de forme 100 et 1000.

Conclusion

Nous avons présenté une méthode originale de simulation d'agrégats aléatoires multi-échelles. En effectuant une division du volume et en utilisant les propriétés du processus de Point de Poisson, le temps de calcul peut être significativement réduit et permettre une extraction des agrégats connectés au bord du champs. Ceci permet d'estimer numériquement les seuils de percolation.

Nous avons appliqué cette méthode à des structures d'agrégats de sphères multi-échelles. De telles structures sont modélisables par une échelle de sphères correspondant aux grains sphériques initiaux, une échelle de sphères d'inclusion correspondant aux zones où peuvent être localisées les grains initiaux, et une dernière échelle d'exclusion désignant des zones vides de tous grains. Nous nous sommes intéressés à l'influence du facteur d'échelle entre les grains initiaux et les zones d'inclusion et d'exclusion sur le seuil de percolation. A l'aide de simulations numériques, nous avons pu constater que le seuil de percolation variait linéairement en fonction des fractions volumiques des échelles d'inclusion et d'exclusion. De plus, le seuil de percolation diminue sensiblement lorsque les facteurs d'échelle augmentent.

Appliqué à des simulations à base de sphéro-cylindres, notre méthode de simulation d'agrégats aléatoires multi-échelles nous a permis d'estimer les seuils de percolation de schémas booléens de sphéro-cylindres d'orientation aléatoire uniforme en fonction de la dimension du volume simulé et du facteur de forme des sphéro-cylindres (longueur / rayon). Il en ressort que la dimension du volume simulé a peu d'influence sur le seuil. Le facteur de forme a quand à lui une grande incidence sur le seuil de percolation. Nous nous sommes aussi intéressés à des simulations de schémas booléens de sphéro-cylindres ayant une orientation privilégiée, et nous en avons estimé les seuils de percolation correspondant. Enfin, nous avons utilisé notre modèle multi-échelles pour simuler des répartitions non homogènes de sphéro-cylindres. Les seuils de percolation estimés sont différents de ceux obtenus pour une répartition homogène. Cette méthode multi-échelles ouvre la voie à des études plus précises concernant des matériaux de ce type possédant une structure complexe.

Remerciements : ce travail a été rendu possible grâce à une bourse DGA-CNRS pour Maxime Moreaud.

References:

- [1] S. Iijima, Nature 354, 1991, 56.
- [2] D. Jeulin, Simulation d'agrégats aléatoires de sphères, rapport interne, Ecoles des Mines de Paris, Mars 2004.
- [3] D. Jeulin, M. Moreaud, Multi-scale simulation of random spheres aggregates – application to nanocomposites, 9th European Congress on Stereology and Image Analysis, Zakopane, Poland, May 10-13 2005, Vol I p. 341-348.
- [4] D. Jeulin, Modeling heterogenous materials by random structures. Lecture invitée, European Workshop on Application of Statistics and Probabilities in Wood Mechanics, Bordeaux, 22-23 mars 1996, N-06/96/MM Publication Ecole des Mines de Paris.
- [5] H. Maître, Le traitement des images, Hernes Science 2003, p. 332, 333.
- [6] L. Savary, D. Jeulin, A. Thorel, Morphological analysis of carbon-polymer composite materials from thick sections, ACTA STEREO 1999; 18/3 :297-303.
- [7] A. Delarue, Prédiction du comportement électromagnétique de matériaux composites à partir de leur mode d'élaboration et de leur morphologie, Thèse, Ecoles des Mines de Paris, 2001.
- [8] R.E. Miles, Estimating aggregate and overall characteristics from thick sections by transmission microscopy. J. Microsc 107:227-33.
- [9] T. Bretheau et D. Jeulin, Caractéristiques morphologiques des constituants et comportement élastique d'un matériau biphasé Fe/Ag, Revue Phys. Appl. 24 (1989) 861-869.
- [10] K. Mecke and D. Stoyan, The Boolean Model : from Matheron till Today, Space, Structures, and Randomness, Contributions in Honor of Georges Matheron in the Fields of Geostatistics, Random Sets, and Mathematical Morphology, Lecture Note in Statistics 183, Springer 2005,p.151-182.
- [11] M.D. Rintoul et S. Torquato, Precise determination of the critical threshold and exponents in a three-dimensional continuum percolation model, J. Phys. A: Math. Gen. 30, 1987, L585-L592.
- [12] L. Chazeau, C. Gauthier, G. Vigier, J.Y. Cavaillé, Handbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials and Nanocomposites, Volume 2 : Nanocomposites, Edited by H. S. Nalwa, 2003, p. 73.
- [13] I. Balberg, C.H. Anderson, S. Alexander, N. Wagner, Excluded volume and its relation to the onset of percolation, Physical review B, Volume 30, Number 7, 1984.
- [14] I. Balberg, "Universal" percolation-threshold limits in the continuum, Physical review B, Volume 31, Number 6, 1985.
- [15] M. Grujicic, G. Gao, W.N. Roy, A computational analysis of the percolation threshold and the electrical conductivity of carbon nanotubes filled polymeric materials, Journal of Materials Science, 39, Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [16] D. Sunday, Distance between Lines and Segments with their Closest Point of Approach, softsurfer.com, 2004.
- [17] F. Dalmas, Composites à matrice polymère et nano-renforts flexibles : propriétés mécaniques et électriques, thèse, Novembre 2005, p.90, 91.
- [18] M. Grujicic, G. Gao, W.N. Roy, A computational analysis of the percolation threshold and the electrical conductivity of carbon nanotubes filled polymeric materials, Journal of Materials Science, 39, Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [19] S. Cantournet, M. C. Boyce, A. H. Tsou, Micromechanics and Macromechanics of Carbon Nanotubes Enhanced Elastomers, Jnl. of the Mechanics and Physics of Solids, 2005. [Jeulin et Moreaud, 2006a]
- [20] D. Jeulin et M. Moreaud, Percolation of Multi-Scale Fiber Aggregates, S4G (Stereology, Spatial Statistics and Stochastic Geometry) 6th International Conference, Prague, République Tchèque, 2006.